

PAT-NO: JP02004175583A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004175583 A

TITLE: METHOD FOR GENERATING HYDROGEN

PUBN-DATE: June 24, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
AMANO, TETSUYA	N/A
SOMIYA, KENJI	N/A

Laboratory  
Device

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JFE ENGINEERING KK	N/A

Reactor is  
an  
ultrasonics  
flask

APPL-NO: JP2002340524

APPL-DATE: November 25, 2002

INT-CL (IPC): C01B003/04, B01J007/02 , B01J019/10

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for generating hydrogen with a large amount of hydrogen generated when water is irradiated with ultrasonic waves and with high energy efficiency for the generation of hydrogen.

SOLUTION: A reaction vessel 10 is charged with water containing alcohol as reaction water. The water containing alcohol in the reaction vessel 10 is irradiated with ultrasonic waves produced from an ultrasonic vibrator 11 by operating an ultrasonic oscillator 12 so as to produce cavitation, which generates hydrogen.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for generating hydrogen with a large amount of hydrogen generated when water is irradiated with ultrasonic waves and with high energy efficiency for the generation of hydrogen.

Abstract Text - FPAR (2):

SOLUTION: A reaction vessel 10 is charged with water containing alcohol as reaction water. The water containing alcohol in the reaction vessel 10 is irradiated with ultrasonic waves produced from an ultrasonic vibrator 11 by operating an ultrasonic oscillator 12 so as to produce cavitation, which generates hydrogen.

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the generation method of the hydrogen which uses water as a raw material.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Hydrocarbons, such as the approach of electrolyzing water, and natural gas, LPG, naphtha, are made to react with a steam under elevated-temperature high pressure as the general manufacture approach of hydrogen, or there is the approach of carrying out partial oxidation under elevated-temperature high pressure etc. In the approach to which an expensive electrode deteriorates, and has the problem referred to as often having to exchange in the approach of electrolyzing water, and a hydrocarbon is made to react with a steam, or the approach of carrying out partial oxidation of the hydrocarbon, there is a problem referred to as having to make reaction temperature into 700 degrees C or more or 1000 degrees C or more.

[0003]

Moreover, the method of making water generate hydrogen by irradiating a supersonic wave as a generation method of the hydrogen by completely different means from the above-mentioned approach is learned (for example, patent reference 1).

[0004]

When the supersonic wave which the patent reference 1 was made to generate with an ultrasonic washer in the example is irradiated at water, what hydrogen generated is indicated.

[0005]

[Patent reference 1]

JP,5-245470,A

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, when hydrogen is made to generate by the approach of the patent reference 1, there are very few the yields and it is mentioned as a trouble that the energy efficiency for hydrogen generating is bad.

[0007]

This invention was made in view of such a situation, and water has many hydrogen yields at the time of irradiating a supersonic wave, and it makes it a technical problem to offer the generation method of hydrogen with the high energy efficiency for hydrogen generating.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

In order to solve the aforementioned technical problem, invention concerning claim 1 of this invention is characterized by making the water containing alcohol generate hydrogen by irradiating a supersonic wave.

[0009]

If a supersonic wave powerful in a liquid or a solution is irradiated, cavitation occurs by the pressure fluctuation accompanying propagation of a supersonic wave, and it is known in the interior of a cavity at the time of collapse of the air bubbles (cavity) produced with the supersonic wave that the elevated-temperature high-pressure place which also attains to thousands of degrees C and thousands atmospheric pressures will be formed. Thus, the reaction place of super-elevated-temperature high pressure is locally made without changing most conditions of a liquid into a liquid by irradiating a supersonic wave.

[0010]

If the reaction place of super-elevated-temperature high pressure is made as mentioned above, when a liquid is water in the reaction place, the following various reactions will occur and it will be thought as a result of the reaction that hydrogen generates.

[0011]

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH} \dots (1)$

$\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \dots (2)$

$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2 \dots (3)$

$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \dots (4)$

$2\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O} \dots (5)$

$2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \dots (6)$

$\text{O} + 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \dots (7)$

$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \dots (8)$

If a supersonic wave is irradiated at water or a water solution, cavitation occurs, the reaction place of super-elevated-temperature high pressure is made underwater, at the reaction place, like (1) type, water will decompose and H-, OH, and a radical will generate. And since various kinds of reactions shown in a (2) type - (8) type when H and a radical, and OH and a radical generate by (1) type occur and hydrogen generates by the reaction of (3) types among those reactions, the hydrogen gas can be taken out.

[0012]

However, as mentioned above, since there are very few yields of hydrogen only by irradiating a supersonic wave at water, the hydrogen gas obtained can be limited to few amounts.

[0013]

Then, as a result of performing examination for making the yield of hydrogen increase and conducting the experiment based on the examination, when this invention persons irradiated a supersonic wave at water and alcohol was added, they got the data said that the yield of hydrogen increases by leaps and bounds. This invention is made by the knowledge based on the above-mentioned experimental result.

[0014]

Although the technical elucidation to a hydrogen yield increasing by adding alcohol is not made, it is thought that increase of a hydrogen yield takes place as follows.

[0015]

It is thought that alcohol is matter which catches OH and the radical generated when a supersonic wave was irradiated at water. If alcohol exists in underwater [ which H and the radical, and OH and a radical are generating by the exposure of a supersonic wave ], with alcohol, OH and a radical will be caught and the concentration of OH and a radical will decrease. Moreover, since advance of the reaction (for example, reaction of (2) types) in which OH and a radical participate is also controlled by this, the concentration of H and a radical will increase, the reaction of (3) types will be promoted by it, and the yield of hydrogen gas will increase by it.

[0016]

In the exposure of the supersonic wave to the water containing alcohol, as for the amount of hydrogen generation of gas, having added very slight alcohol also increases remarkably. However, since alcohol makes the operation which reduces the reinforcement of the cavitation generated by the existence, it needs to limit the addition to the proper range.

[0017]

[Embodiment of the Invention]

Next, the example which made hydrogen generate by the approach of this invention is explained.

Drawing 1 is drawing showing the experimental device of the batch type which made hydrogen generate by the approach of this invention, and the specification of the sonicator which constitutes the experimental device is as follows.

[0018]

### 超音波発生装置

発振器： カイジョー社製、多周波超音波発生装置TA-4201

発振周波数 200 KHz、600 KHz

発振出力 200 W (連続可変)

振動子： カイジョー社製、投込振動子4611

許容入力 200 W

共振周波数 200 KHz、600 KHz

振動子材質 P. Z. T

振動面の直径 65 mm

For the Erlenmeyer flask which is the reaction container which 10 puts in the water containing alcohol and is made to generate hydrogen, and 11, as for an ultrasonic wave oscillator and 13, in drawing 1, an ultrasonic vibrator and 12 are [ the tank of cooling water and 14 ] the thermostats of cooling water. The reaction container 10 is carried on the vibrator 11 arranged in a tank 13, and the cooling water in a tank 13 is adjusted by predetermined temperature, circulating through between thermostats 14. In addition, in drawing 1, in order to make an ultrasonic vibrator 11 drive, the ultrasonic wave oscillator 12 is used, but that what is necessary is just what can drive an ultrasonic vibrator instead of an ultrasonic wave oscillator 12, even if it uses a RF signal generator and the high-frequency amplifier, the effectiveness does not change.

[0019]

In the equipment by the above-mentioned configuration, if the water which contains alcohol in the reaction container 10 as reaction water is put in, that reaction container 10 is carried on an ultrasonic vibrator 11 and an ultrasonic wave oscillator 12 is operated, a RF signal will be inputted into an ultrasonic vibrator 11, a supersonic wave will occur, and this supersonic wave will be irradiated through the wall surface of the reaction container 10 by the reaction water in the reaction container 10.

Cavitation occurs in the reaction container 10, the decomposition reaction of water occurs, subsequently, a hydrogen generation reaction occurs and hydrogen generates. The generated hydrogen serves as a gas and is discharged to the gaseous-phase section. The cap 15 is attached in the reaction container 10, and the generated hydrogen gas can be collected in the reaction container 10.

[0020]

In addition, although cap 15 is attached in the reaction container 10 and the generated hydrogen gas is stored in the reaction container 10 since the experimental device of drawing 1 is equipment of a batch type, in the hydrogen generation equipment of continuous system, hydrogen gas output port is prepared in the upper part of the reaction container 10, and drawing of hydrogen gas is continuously performed from this hydrogen gas output port.

Moreover, although put into reaction water by the reaction container 10, in the hydrogen generation equipment of continuous system, reaction water is introduced continuously or intermittently to the reaction container 10, and it is constituted so that it may be discharged continuously or intermittently.

[0021]

(Example 1)

Above equipment was used and the experiment by the conditions described below was conducted.

Experiment conditions

Class of added alcohol : Methyl alcohol

Alcoholic concentration of reaction water (rate of the volume): 1%, 5%, 10%, 50%

Temperature of reaction water : 25 degrees C

Ultrasonic output : 200W

Frequency of a supersonic wave : 600kHz

100ml of reaction water which added methyl alcohol to pure water and was prepared by the above-mentioned concentration was put into the Erlenmeyer flask (reaction container) with a commercial capacity of 200ml, and the cap was attached, it carried on ultrasonic oscillation vibrator, and the supersonic wave was irradiated. When the supersonic wave was irradiated for 60 minutes, the ultrasonic wave oscillator was stopped. And gas was extracted by the micro syringe from the gaseous-phase section of an Erlenmeyer flask, the gas chromatography analyzed this gas, and the content of hydrogen was investigated. This result is shown in drawing 2.

[0022]

The hydrogen yield in drawing 2 is a ratio at the time of measuring the amount of hydrogen generation generated according to the above-mentioned monograph affair with the amount of generation at the time of making hydrogen generate by the conventional approach. Specifically, the hydrogen yield of drawing 2 is a relative value when setting the peak area of the hydrogen component by the gas chromatography at the time of irradiating a supersonic wave at pure water and making hydrogen generate to 1.

[0023]

According to drawing 2, the amount of generation of hydrogen has a ratio which reaches also 400 to 500 times to the amount of generation by the conventional technique only by adding 1% of methyl alcohol in water. Thus, the amount of generation of hydrogen is increasing by leaps and bounds only by adding few quantity of methyl alcohol in water. And although the hydrogen which reaches also 1000 times is generating to the amount of generation by the conventional technique when the concentration of methyl alcohol is 5% - 10%, the amount of hydrogen generation in case the concentration of methyl alcohol is 50% is falling to a far low value rather than the time of the concentration of methyl alcohol being 1%.

[0024]

[Effect of the Invention]

According to this invention described above, by adding alcohol in water, the hydrogen yield at the time of irradiating a supersonic wave increases by leaps and bounds, and the energy efficiency for hydrogen generating becomes very high.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the experimental device of the batch type which made hydrogen generate by the approach of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the result of the hydrogen yield acquired in the example 1.

[Description of Notations]

10 Reaction Container

11 Ultrasonic Vibrator

12 Ultrasonic Wave Oscillator

13 Tank of Cooling Water

14 Thermostat of Cooling Water

15 Cap

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-175583

(P2004-175583A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 3/04	C O 1 B 3/04	4 G 0 6 8
B O 1 J 7/02	B O 1 J 7/02	4 G 0 7 5
B O 1 J 19/10	B O 1 J 19/10	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-340524 (P2002-340524)	(71) 出願人	000004123
(22) 出願日	平成14年11月25日 (2002.11.25)		J F E エンジニアリング株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
		(72) 発明者	天野 哲也
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	宗宮 賢治
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
		F ターム (参考)	4G068 DA01 DB09 DB24 DB26
			4G075 AA05 AA15 BA05 CA02 CA03
			CA23 CA57 DA02 EB01 EB31

(54) 【発明の名称】 水素の生成方法

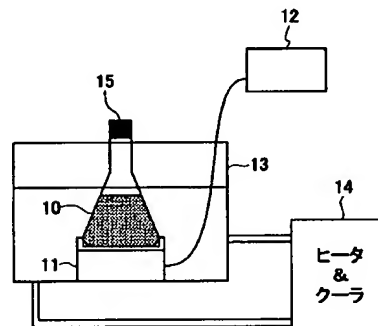
## (57) 【要約】

【課題】 水に超音波を照射した際の水素発生量が多く、水素発生のためのエネルギー効率が低い、水素の生成方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 反応容器10に反応水としてアルコールを含む水を入れ、この反応容器10内のアルコールを含む水に、超音波発振器12を作動させることにより超音波振動子11から発生する超音波を照射し、この超音波照射によりキャビテーションを発生させ、このキャビテーションの発生により水素を生成させる。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アルコールを含む水に超音波を照射することにより水素を発生させることを特徴とする水素の生成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は水を原料とする水素の生成方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

水素の一般的な製造方法としては、水を電気分解する方法や、天然ガス、LPG、ナフサなどの炭化水素を高温高圧下で水蒸気と反応させたり、高温高圧下で部分酸化させる方法などがある。水を電気分解する方法においては、高価な電極が劣化し、しばしば交換しなければならないという問題があり、又、炭化水素を水蒸気と反応させる方法や炭化水素を部分酸化させる方法においては、反応温度を700℃以上あるいは1000℃以上にしなければならないという問題がある。

## 【0003】

又、上記の方法とは全く異なる手段による水素の生成方法として、水に超音波を照射することにより水素を生成させる方法が知られている（例えば、特許文献1）。

## 【0004】

特許文献1には、その実施例において、超音波洗浄器により発生させた超音波を水に照射した際に水素が生成したことが記載されている。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開平5-245470号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、特許文献1の方法により水素を生成させた場合、その発生量が非常に少なく、水素発生のためのエネルギー効率が悪いということが問題点として挙げられる。

## 【0007】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、水に超音波を照射した際の水素発生量が多く、水素発生のためのエネルギー効率が低い、水素の生成方法を提供することを課題とする。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決するために、本発明の請求項1に係る発明は、アルコールを含む水に超音波を照射することにより水素を発生させることを特徴としている。

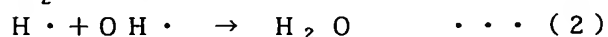
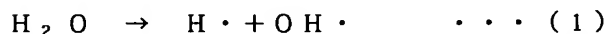
## 【0009】

液体や溶液に強力な超音波を照射すると、超音波の伝播に伴う圧力変動によりキャビテーションが発生し、超音波によって生じた気泡（キャビティ）の崩壊時には、キャビティの内部においては、数千℃、数千気圧にも及ぶ高温高圧場が形成されることが知られている。このように、液体に超音波を照射することにより、液体の状態を殆ど変えないで、局所的に超高温高圧の反応場ができる。

## 【0010】

上記のようにして、超高温高圧の反応場ができると、その反応場において、例えば、液体が水である場合、次のような種々の反応が起こり、その反応の結果、水素が生成するものと考えられる。

## 【0011】



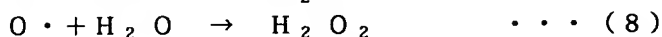
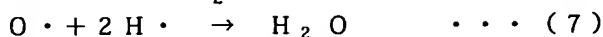
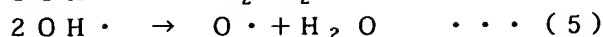
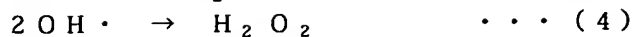
10

20

30

40

50



水又は水溶液に超音波を照射すると、キャビテーションが発生して水中に超高温高压の反応場ができ、その反応場において、(1)式のように、水が分解して $\text{H}\cdot$ と $\text{OH}\cdot$ ラジカルが生成する。そして、(1)式により $\text{H}\cdot$ ラジカルと $\text{OH}\cdot$ ラジカルが生成することによって、(2)式～(8)式に示す各種の反応が起こり、それらの反応のうち、(3)式の反応により水素が生成するので、その水素ガスを取り出すことができる。 10

【0012】

しかし、前述のように、水に超音波を照射しただけでは、水素の発生量が非常に少ないので、得られる水素ガスは僅かな量にとどめられる。

【0013】

そこで、本発明者らは、水素の発生量を増加させるための検討を行い、その検討に基づく実験を行った結果、水に超音波を照射する際に、アルコールを添加しておくこと、水素の発生量が飛躍的に増加すると言うデータを得た。本発明は上記の実験結果に基づく知見によってなされたものである。

【0014】

アルコールを添加することにより水素発生量が増大することに対する技術的な解明はなされていないが、水素発生量の増大は次のようにして起こるものと考えられる。

【0015】

アルコールは水に超音波を照射した際に生成した $\text{OH}\cdot$ ラジカルを捕捉する物質であると考えられる。超音波の照射によって $\text{H}\cdot$ ラジカルと $\text{OH}\cdot$ ラジカルが生成している水中にアルコールが存在すると、アルコールによって $\text{OH}\cdot$ ラジカルが捕捉され、 $\text{OH}\cdot$ ラジカルの濃度が減少する。又、これによって、 $\text{OH}\cdot$ ラジカルが関与する反応(例えば、(2)式の反応)の進行も抑制されるので、 $\text{H}\cdot$ ラジカルの濃度が増加し、(3)式の反応が促進されて水素ガスの発生量が増大することになる。

【0016】

アルコールを含む水への超音波の照射において、ごく僅かなアルコールを添加しただけでも、水素ガス発生量は著しく増大する。しかし、アルコールはその存在によって発生するキャビテーションの強度を低下させる作用をなすものであるため、その添加量は適正な範囲にとどめる必要がある。

【0017】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の方法により水素を生成させた実施例について説明する。図1は本発明の方法により水素を生成させたパッチ式の実験装置を示す図であり、その実験装置を構成する超音波発生装置の仕様は下記の通りである。

【0018】

**超音波発生装置****発振器：** カイジョー社製、多周波超音波発生装置TA-4201

発振周波数 200KHz、600KHz

発振出力 200W (連続可変)

**振動子：** カイジョー社製、投入振動子4611

許容入力 200W

共振周波数 200KHz、600KHz

振動子材質 P. Z. T

振動面の直径 65mm

10

図1において、10はアルコールを含む水を入れて水素を発生させる反応容器である三角フラスコ、11は超音波振動子、12は超音波発振器、13は冷却水の水槽、14は冷却水の温度調節装置である。反応容器10は水槽13内に配置された振動子11の上に載せられており、水槽13内の冷却水は温度調節装置14との間を循環しながら所定温度に調節されるようになっている。なお、図1では超音波振動子11を駆動させるため超音波発振器12を用いているが、超音波発振器12の代わりに超音波振動子を駆動できるものであればよく、例えば、高周波信号発生器と高周波増幅器を用いてもその効果は変わらない。

20

**【0019】**

上記の構成による装置において、反応容器10に反応水としてアルコールを含む水を入れ、その反応容器10を超音波振動子11の上に載せ、超音波発振器12を作動させると、超音波振動子11に高周波信号が入力されて超音波が発生し、この超音波が反応容器10の壁面を介して反応容器10内の反応水に照射される。反応容器10内においては、キャビテーションが発生して水の分解反応が起こり、次いで、水素生成反応が起こって水素が生成する。生成された水素は気体となって気相部へ排出される。反応容器10にはキャップ15が取り付けられており、生成した水素ガスは反応容器10内に貯められる。

30

**【0020】**

なお、図1の実験装置はバッチ式の装置であるため、反応容器10にキャップ15が取り付けられて、生成した水素ガスを反応容器10内に貯えるようになっているが、連続式の水素生成装置においては、反応容器10の上部に水素ガス取出し口が設けられ、この水素ガス取出し口から連続的に水素ガスの取出しが行われる。

又、反応水が反応容器10に入れられたままであるが、連続式の水素生成装置においては、反応水が反応容器10へ連続的あるいは間欠的に導入され、連続的あるいは間欠的に排出されるように構成される。

**【0021】****(実施例1)**

40

上記の装置を使用し、次に記す条件による実験を行った。

**実験条件**

添加したアルコールの種類 : メチルアルコール

反応水のアルコール濃度(体積率) : 1%、5%、10%、50%

反応水の温度 : 25℃

超音波出力 : 200W

超音波の周波数 : 600KHz

市販の容量200mlの三角フラスコ(反応容器)に、純水にメチルアルコールを加えて上記濃度に調製された反応水100mlを入れ、キャップを取り付けて超音波発振振動子上に載せ、超音波を照射した。超音波の照射を60分間行った時点で、超音波発振器を停

50

止させた。そして、三角フラスコの気相部からマイクロシリンジによりガスを採取し、このガスをガスクロマトグラフィーにより分析し、水素の含有量を調べた。この結果は図2に示す。

【0022】

図2における水素生成率は、上記各条件により生成した水素生成量を、従来の方法によって水素を生成させた場合の生成量と比較した場合の比率である。具体的には、図2の水素生成率は、純水に超音波を照射して水素を生成させた場合のガスクロマトグラフィーによる水素成分のピーク面積を1としたときの相対値である。

【0023】

図2によれば、水に1%のメチルアルコールを添加しただけで、水素の生成量は従来技術 10  
による生成量に対し、400～500倍にも及ぶ比率になっている。このように、水に僅かな量のメチルアルコールを添加するだけで、水素の生成量は飛躍的に増大している。そして、メチルアルコールの濃度が5%～10%の場合には、従来技術による生成量に対し、1000倍にも及ぶ水素が生成しているが、メチルアルコールの濃度が50%の場合の水素生成量は、メチルアルコールの濃度が1%のときよりも、遥かに低い値まで低下している。

【0024】

【発明の効果】

以上述べた本発明によれば、水にアルコールを添加することにより、超音波を照射した際 20  
の水素発生量が飛躍的に増大し、水素発生のためのエネルギー効率が非常に高くなる。

【図面の簡単な説明】

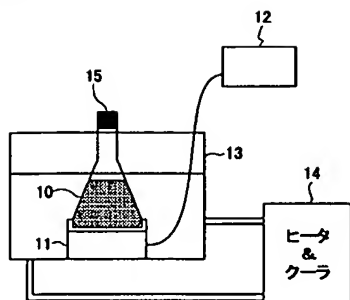
【図1】本発明の方法により水素を生成させたバッチ式の実験装置を示す図である。

【図2】実施例1で得られた水素生成率の結果を示す図である。

【符号の説明】

- 10 反応容器
- 11 超音波振動子
- 12 超音波発振器
- 13 冷却水の水槽
- 14 冷却水の温度調節装置
- 15 キャップ

【図 1】



【図 2】

